

CERTIFICATE OF MAILING BY FIRST CLASS MAIL (37 CFR 1.8)

Applicant(s): Uwe FALK et al.

Docket No.

2002DE422

Serial No.

10/518,315

Filing Date

December 16, 2004

Examiner

To Be Assigned

Group Art Unit

1761

Invention: USE OF COLLOIDAL ANIONIC SILICA SOLS AS CLARIFYING AGENTS

I hereby certify that this DE 24 08 896 - 12 Pages*(Identify type of correspondence)*

is being deposited with the United States Postal Service as first class mail in an envelope addressed to: The

Commissioner of Patents and Trademarks, Washington, D.C. 20231-0001 on

August 25, 2005*(Date)*MARIA T. SANCHEZ*(Typed or Printed Name of Person Mailing Correspondence)*
(Signature of Person Mailing Correspondence)

Note: Each paper must have its own certificate of mailing.

⑤

Int. Cl. 2:

C 12 H 1-10

⑩ BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

A 23 L 2-30

DEUTSCHES PATENTAMT



DT 24 08 896 A1

Behörden

⑪

Offenlegungsschrift 24 08 896

⑫

Aktenzeichen:

P 24 08 896.8-41

⑬

Anmeldetag:

23. 2. 74

⑭

Offenlegungstag:

28. 8. 75

⑮

Unionspriorität:

⑯ ⑰ ⑱ —

⑤④

Bezeichnung:

Verfahren zur Behandlung von Getränken

⑦①

Anmelder:

Bayer AG, 5090 Leverkusen

⑦②

Erfinder:

Böhm, Benno, Dr., 5090 Leverkusen; Genth, Hermann, Dr., 4150 Krefeld;
Schober, Peter, Dr., 5000 Köln; Simons, Peter, Dr., 5072 Schildgen

Prüfungsantrag gem. § 28 b PatG ist gestellt

Bayer Aktiengesellschaft

Zentralbereich
Patente, Marken
und Lizenzen

Er-her

509 Leverkusen, Bayerwerk
22. Februar 1974

Verfahren zur Behandlung von Getränken

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Schönen von Getränken, die maßgeblich Eiweiß, Aminosäuren und/oder Kohlenhydrate enthalten, insbesondere Traubenweine, Obstweine und die zur Herstellung dieser Getränke erforderlichen Moste in unvergorenem, teilvergorenem oder vergorenem Zustand, oder auch Fruchtsäfte.

Unter dem Begriff "Getränkeschönung" wie z.B. "Weinschönung" versteht man allgemein die Vorbereitung des Getränkes für die Glanzhell-Filtration, Stabilisierungsmaßnahmen gegen Nachtrübungen und eventuell erforderliche Geruchs-, Geschmacks- und Farbkorrekturen. Das Schönungsmittel soll zunächst kolloide Trübungen, die nicht oder nur schlecht filtrierbar sind, in einen Zustand bringen, der eine schnelle, einwandfreie Filtration ermöglicht. Es soll ferner lösliche Stoffe, die zu einem späteren Zeitpunkt Nachtrübungen verursachen, chemisch oder physikalisch binden und ausflocken. Außerdem ist erwünscht, daß Geruchs-, Geschmacks- und Farbfehler beseitigt oder gemildert werden. Bei diesen Vorgängen wird eine möglichst geringfügige Änderung der Getränkestruktur angestrebt, d.h. es sollen nur die unerwünschten Inhaltsstoffe entfernt werden.

Le A 15 574

- i -

5.09.835/0561

-2-

Es ist bereits bekannt, Weine und Säfte durch Verwendung von Gelatine zu schönen, wobei nachgewiesen werden konnte, daß sich die Gelatine hauptsächlich mit Gerbstoffen verbindet und diese ausflockt. Neben der klärenden Wirkung durch die Adsorptionskraft der Gelatine-Gerbstoff-Flocken kommt der Gelatineschönung damit eine geschmackskorrigierende Wirkung zu. Auch gehört es bereits zum Stand der Technik, die klärende Wirkung der Gelatine durch Zusatz von Tannin zu verbessern. Heute ist es jedoch allgemein üblich, anstelle von Tannin Kieselsäureaquasole zu verwenden.

Kieselsäureaquasole - allgemein als Kieselsole bekannt - sind kolloide Lösungen von Siliciumdioxid in Wasser. Das Siliciumdioxid liegt dabei in Form von kugelförmigen, dichten, unvernetzten und an der Oberfläche hydroxylierten Partikeln vor. Die Partikelgröße der Kolloidteilchen beträgt ca. 2 - 100 μ , wobei oft die bequem zu messende und mit der Teilchengröße korrelierende spezifische Oberfläche angegeben wird, die ca. 50 - 600 m^2/g nach BET beträgt und ausdrückt, welche Oberfläche 1 g getrocknetes SiO_2 aus dem Aquasol entwickeln würde.

Es sind verschiedene Verfahren zur Herstellung solcher Kieselsole bekannt. Sie sind als schwach alkalische bzw. schwach saure Lösungen in 30 %-iger Konzentration (angegeben als Gew.-%) handelsüblich, jedoch ist es ohne weiteres möglich, zwischen 15 und 60 % SiO_2 liegende Konzentrationen herzustellen.

Durch die Verwendung von Kieselsole bei der Gelatineschönung konnten Klärwirkung und Gerbstoffentfernung bedeutend verbessert werden, doch ist es bis heute noch nicht ohne weiteres möglich, die beiden Komponenten schnell und vollständig zu flocken. Auch wird angestrebt, das Volumen des sich

.3.

bildenden Niederschlags ("Trub") möglichst gering zu halten, d.h. einen möglichst dichten und sich schnell absetzenden "Trub" zu erzielen.

Ein großer Nachteil der bisherigen Gelatine-Kieselsole-Schönung ist ferner, daß dabei nur geringfügige Mengen an hochmolekularen, wärmelabilen, kolloid gelösten Eiweißverbindungen, die für Nachtrübungen verantwortlich sind, entfernt werden, so daß sich auf diese Weise keine Eiweißstabilisierung erreichen läßt. Als besonders nachteilig wird angesehen, daß Kieselsole bisher nur mit Gelatineeiweiß, nicht aber mit dem Getränkeeiweiß flockten, so daß sie nur in Kombination mit Gelatine eingesetzt werden konnten.

Im Bedarfsfall war es bisher erforderlich, neben der Gelatine-Kieselsole-Schönung eine Eiweißstabilisierung z.B. des Weines durch Behandlung mit Bentoniten durchzuführen. Ein großer Nachteil dieser Behandlungsweise liegt darin, daß praktisch zwei verschiedene Arbeitsgänge erforderlich sind. Ein weiterer Nachteil wird darin gesehen, daß Bentonit je nach Herkunft und Charge von unterschiedlicher Aktivität ist. Zudem wirkt Bentonit wenig selektiv, so daß die Getränkestruktur zu stark verändert werden kann.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist nun ein Verfahren zum Schönen von Getränken, die Eiweiß, Aminosäuren und/oder Kohlenhydrate enthalten, insbesondere Traubenweine, Obstweine und die zur Herstellung dieser Getränke erforderlichen Moste in unvergorenem, teilvergorenem oder vergorenem Zustand, oder Fruchtsäfte, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß das Getränk bzw. dessen Vorprodukt mit einem mit Aluminiumverbindungen modifizierten Kieselsole und gegebenenfalls Gelatine versetzt und der entsprechende Niederschlag abgetrennt wird.

Le A 15 574

- 3 -

509835/0561

- 4 -

Überraschenderweise hat sich herausgestellt, daß man mit Kieselsolen Getränkeeiweißkolloide ausfällen kann, wenn man diese Kieselsole mit Aluminiumverbindungen wie Kalium-, Natrium-, Lithium- oder Tetramethylammoniumaluminat, vorzugsweise mit Natriumaluminat modifiziert hat.

Verfahren zur Herstellung dieser mit Aluminiumverbindungen modifizierten Kieselsole sind bekannt. Eine Möglichkeit zur Herstellung solcher Sole wird z.B. in der amerikanischen Patentschrift 2 892 797 beschrieben.

Solche modifizierten Sole zeichnen sich dadurch aus, daß die negative Aufladung der einzelnen Kolloidpartikeln erhöht wird, was auch im Wert des Zeta-Potentials angezeigt wird.

Schon die Modifizierung von Kieselsolen mit geringen Mengen Natriumaluminat genügt, um eine Reaktion mit dem Getrankeeiweiß und damit eine Verbesserung der Eiweißstabilität von Getränken zu bewirken.

Bei der Schönung von Getränken haben sich folgende Vorteile des aluminiummodifizierten Sols gegenüber dem unbehandelten Sol ergeben:

- 1) Aluminiummodifizierte Sole allein können mit Getrankeeiweißkolloiden reagieren und diese ausfällen. Dadurch wird die Eiweißstabilität des Getränkes erhöht.
- 2) In Kombination mit Gelatine wirken die mit Aluminiumverbindungen modifizierten Sole besser als die normalen Sole. Der Niederschlag ist dichter und setzt sich schneller ab (kleineres dichtes Trubdepot).

.5.

- 3) Die auf die Wirkung der Gelatine zurückzuführende Reduzierung des Gerbstoffgehaltes (bestimmt durch die Analyse der Anthocyanidine nach K. Wucherpfennig und K.D. Millies, Deutsches Weinbau-Jahrbuch 1973, S. 157 - 160) ist bei Verwendung der modifizierten Kieselsole weitgehender als bei normalen Solen.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Gelatine-Kieselsole-Schönung unter Verwendung des modifizierten Kieselsoles wird in an sich bekannter Weise durchgeführt.

Die beiden Komponenten werden getrennt voneinander, zweckmäßig mittels Dosierpumpen oder anderen Dosiervorrichtungen beim Weinabstich oder ähnlichen Operationen bei der Fruchtsaftherstellung, mit dem zu schönenden Getränk vermischt.

Mengen und Mengenverhältnisse müssen durch Vorversuche festgestellt werden. Im allgemeinen empfiehlt es sich, pro Hektoliter Getränke 10 g bis 100 g modifiziertes, 30 %-iges Kieselsole zuzusetzen. In Einzelfällen kann es jedoch wünschenswert sein, diese Menge erheblich zu überschreiten.

Ferner wurde gefunden, daß die aluminiummodifizierten Kieselsole in allen bisher untersuchten Fällen momentan ausflocken, wenn sie im richtigen Verhältnis mit Gelatine eingesetzt werden. Das Gewichtsverhältnis Gelatine : Kieselsole 30 % beträgt dabei im allgemeinen 1:3 bis 1:10, in Einzelfällen kann es jedoch bis 1:20 betragen. Als Gelatine werden Stoffe verstanden, wie sie z.B. in "Flüssiges Obst, 9/1972, S. 388 bis 406" beschrieben sind.

Das sich nach der Ausflockung bildende Trubdepot ist dabei dichter als bei Verwendung normaler Kieselsole und setzt sich schnell ab. Neben Gelatine können auch gegebenenfalls

.6-

noch weitere Zusätze, wie z.B. Polyvinylpyrrolidon, Casein, Blutalbuminpulver, Magermilch, Magermilchpulver, Molkepulver und Hausenblase zugesetzt werden.

Die Einstoffschönung mit modifiziertem Kiesel sol kann ausgeführt werden wie eine Gelatine-Kiesel sol-Kombinationsschönung, wobei jedoch im allgemeinen größere Kiesel solmengen als bei der Kombinationsschönung verwendet werden. Das Kiesel sol wird dem zu schönenden Getränk zweckmäßig beim Abstich zudosiert, nach erfolgter Ausflockung und Absetzen des Trubs wird durch Filtration, Zentrifugieren oder Dekantieren getrennt. Erforderlich ist die Ermittlung der Schönungsmittelmenge durch Vorversuche. Sie richtet sich nach dem Eiweißgehalt des Getränks. Wie in den Beispielen beschrieben ist, tritt eine Selbstflockung des Getränkeeiweißes mit Kiesel sol innerhalb sehr breiter Zugabegrenzen ein.

Die zur Anwendung kommenden Kiesel sole zeichnen sich durch einen z.B. vom Natriumaluminat herrührenden Aluminiumoxidgehalt von 0,03 - 1,0 Gew.-%, bezogen auf wäßriges Kiesel sol, aus. Auch Kiesel sole mit einem Aluminiumoxidgehalt von über 1,0 % verhalten sich im Sinne der Erfindung, doch bringen sie keine nennenswerten Vorteile mehr.

Die spezifische Oberfläche nach BET des Sols ist nicht besonders kritisch für den beanspruchten Schönungseffekt, es können handelsübliche Kiesel sole von 50 - 600 m²/g und auch über diese Grenzen hinausgehende Sonderqualitäten - entsprechend modifiziert - verwendet werden.

Die Konzentration der handelsüblichen Kiesel sole beträgt 15 bis maximal 60 %, besonders üblich sind 30 %-ige Kiesel sole.

- 7 -

Die Kieselsole können konzentriert, d.h. als 30 bis 60 %-ige Sole, bevorzugt als 30 %-ige Sole, zur Anwendung gelangen, sie können jedoch auch vor der Anwendung auf eine beliebige Konzentration unter 40 % verdünnt werden, ohne daß sich Schönungsleistung und Schönungseigenschaften verändern.

Das erfindungsgemäße Verfahren soll nun anhand der folgenden Beispiele noch näher erläutert werden:

Vergleichsbeispiel:

-8-

Dieses Beispiel beschreibt die Wirkung eines normalen, nicht modifizierten 30 %-igen Kieselsols mit einer spezifischen Oberfläche nach BET von $160 \text{ m}^2/\text{g}$.

Je 1 l eines trüben, eiweißreichen Traubenweins, gekeltert aus einer Rieslingrebe, der im nicht stabilisierten, ungeschönten Zustand soviel Eiweiß enthält, daß nach der Methode von Kjeldahl 447 mg Stickstoff pro l gefunden werden, wird mit 2, 4, 6, 10, 15 und 20 ml Kieselsol vermischt. Es tritt in keinem Fall eine nennenswerte Ausflockung ein. Ein Liter des gleichen Ausgangsweines wird unter Rühren mit 3 g einer 10 %-igen, wäßrigen Gelatinelösung und anschließend mit 3 ml Kieselsol versetzt. Die auftretende starke Trübung flockt nach einigen Minuten aus, der Trub setzt sich über Nacht ab, wobei sich ein Trubvolumen von 12 Volumen-% ausbildet. Nach dem Abfiltrieren des geschönten Weines wird wiederum der Stickstoffgehalt nach Kjeldahl bestimmt. Er beträgt 430 mg pro l, hat sich also gegenüber dem ungeschönten Wein nur unwesentlich geändert.

Außerdem werden Wärmetests am geschönten und am Ausgangswein durchgeführt, indem 95 ml Wein mit 5 ml gesättigter Ammoniumsulfatlösung versetzt 9 Stunden bei 60°C und anschließend 15 Minuten bei 0°C aufbewahrt werden und als Maß für die auftretende Eiweißtrübung die Extinktion bei $650 \text{ m}\mu$ mittels eines Photometers gemessen wird. Sie beträgt in beiden Fällen 0,17.

Beispiel 1:

.9.

Je 1 l des ungeschönten, eiweißreichen Traubenweines aus dem Vergleichsbeispiel wird mit 2, 4, 6, 10, 15 und 20 ml Kieselso, das durch Behandlung mit Natriumaluminat modifiziert wurde, vermischt. Das modifizierte Kieselso enthielt 0,36 g Al_2O_3 pro 100 g Kieselso - eingebracht als Natriumaluminat - und besaß eine spezifische Oberfläche von 160 m^2/g nach BET. Es tritt in allen Fällen eine Ausflockung des Kieselso ein, wobei sich der Wein unter Ausbildung eines Trubdepots klärt. Zur analytischen Bestimmung wird der Versuch mit 6 ml des modifizierten Soles herausgegriffen, wobei nach wenigen Minuten eine deutlich sichtbare Ausflockung eintritt, die sich über Nacht unter Ausbildung eines Trubdepots von 4 Vol.-% absetzt. Nach dem Abfiltrieren des Trubs wird der Stickstoffgehalt nach Kjeldahl mit 210 mg/l ermittelt. Der Wärmetest ergibt eine Extinktion von 0,08 bei 650 μ .

Beispiel 2:

Je 1 l eines gerbstoffreichen Apfelweines mit 280 mg Leucoanthocyanen pro l (bestimmt nach K.Wucherpfennig und K.D. Millies, Deutsches Weinbau-Jahrbuch 1973, S. 157 - 160) werden mit je 0,3 g einer sauer geäscherten Gelatine mit einer Bloomzahl von 90 (in Form einer 10 %-igen wäßrigen Lösung) und 2,5 ml Kieselso mit einer spezifischen Oberfläche von 160 m^2/g bzw. 2,5 ml eines mit Natriumaluminat modifizierten Kieselso (0,24 g $\text{Al}_2\text{O}_3/100$ g Kieselso) mit 160 m^2/g nach BET geschönt. Beide Proben flocken innerhalb weniger Minuten aus, dabei das aluminatmodifizierte Sol etwas schneller als die Vergleichsprobe. Der mit dem Vergleichssol geschönte

. 10.

Apfelwein bildet nach einer Absitzzeit von ca. 15 Stunden ein Trubvolumen von 6 Vol.-%, das Kiesel sol der Erfindung bildet im Apfelwein ein Trubdepot von 4 Vol.-%. Der Gehalt an Leucoanthocyanen ist in der Vergleichsprobe auf 106 mg/l, in der mit dem aluminatmodifizierten Kiesel sol geschönten Probe auf 74 mg/l zurückgegangen.

Patentansprüche:

- 11 -

1) Verfahren zum Schönen von Getränken, die Eiweiß, Aminosäuren und/oder Kohlenhydrate enthalten, insbesondere Traubenweine, Obstweine und die zur Herstellung dieser Getränke erforderlichen Moste in unvergorenem, teilvergorenem oder vergorenem Zustand, oder Fruchtsäfte, dadurch gekennzeichnet, daß das Getränk bzw. dessen Vorprodukt mit einem mit Aluminiumverbindungen modifizierten Kieselöl und gegebenenfalls Gelatine versetzt und der entsprechende Niederschlag abgetrennt wird.

2) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Aluminiumverbindung Natriumaluminat eingesetzt wird.